

日本国特許庁 03.12.2004
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日 2003年12月 3日
Date of Application:

出願番号 特願2003-403916
Application Number:
[ST. 10/C] : [JP2003-403916.]

出願人 株式会社カネカ
Applicant(s):



2005年 1月20日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願
【整理番号】 B030502
【提出日】 平成15年12月 3日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08G 63/00
G02N 21/23

【発明者】 大阪府摂津市鳥飼西 5-1-1
【住所又は居所】 川端 裕輔
【氏名】

【発明者】 大阪府摂津市鳥飼西 5-1-1
【住所又は居所】 日色 知樹
【氏名】

【特許出願人】 000000941
【識別番号】 鐘淵化学工業株式会社
【氏名又は名称】 武田 正利
【代表者】

【手数料の表示】 005027
【予納台帳番号】 21,000円
【納付金額】

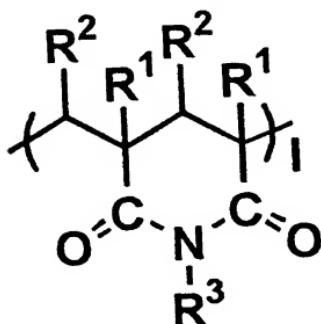
【提出物件の目録】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【物件名】

【書類名】特許請求の範囲

【請求項1】

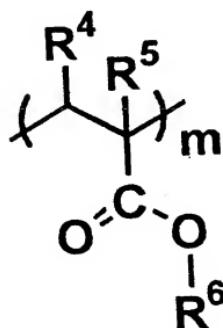
下記一般式(1)、(2)、(3)で表される繰り返し単位を含有するイミド樹脂があり、当該イミド樹脂の配向複屈折が $-0.1 \times 10^{-3} \sim 0.1 \times 10^{-3}$ であることを特徴とするイミド樹脂。

【化1】



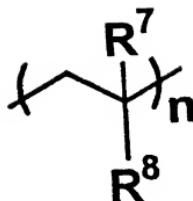
(ここで、R¹およびR²は、それぞれ独立に、水素または炭素数1～8のアルキル基を示し、R³は、炭素数1～18のアルキル基、炭素数3～12のシクロアルキル基、または炭素数6～10のアリール基を示す。)

【化2】



(ここで、R⁴およびR⁵は、それぞれ独立に、水素または炭素数1～8のアルキル基を示し、R⁶は、炭素数1～18のアルキル基、炭素数3～12のシクロアルキル基、または炭素数6～10のアリール基を示す。)

【化3】



(ここで、R⁷は、水素または炭素数1～8のアルキル基を示し、R⁸は、炭素数6～10のアリール基を示す。)

【請求項2】配向複屈折が $-0.01 \times 10^{-3} \sim 0.01 \times 10^{-3}$ であることを特徴とする、請求項1記載のイミド樹脂。

【請求項4】 弹性係数が $1.0 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 / \text{N}$ 以下であることを特徴とする、請求項1～3記載のイミド樹脂。

【請求項5】ガラス転移温度が120℃以上であることを特徴とする請求項1～4記載のイミド樹脂

【請求項6】 溶剤不在下にて、メタクリル酸メチルースチレン共重合体に一级アミンを処理する方法
により製造することを特徴とする、請求項1～5に記載のイミド樹脂。

【請求項7】
溶剤存在下にて、メタクリル酸メチル-ステレン共重合体に一级アミンを処理する方法
により製造することを特徴とする、請求項1～5に記載のイミド樹脂。

【請求項8】 請求項1～7に記載のイミド樹脂を主成分とする光学用樹脂組成物。

【請求項9】 請求項1～8記載のイミド樹脂を主成分とする光学用樹脂組成物からなる成形体。

【書類名】明細書

【発明の名称】イミド樹脂、およびそれを用いる光学用樹脂組成物、成形体

【技術分野】

【0001】
本発明は、透明性・耐熱性に優れ、さらに低配向複屈折を特徴とするイミド樹脂に関する

【此是技術】

【背景技術】

近年、電子機器はますます小型化し、ノートパソコン、携帯電話、携帯情報端末に代表されるように、軽量・コンパクトという特長を生かし、多様な用途で用いられるようになってきている。一方、液晶ディスプレイやプラズマディスプレイなどのフラットパネルディスプレイの普及で画面の大型化に伴う重量増を抑制することも要求されている。

イヌフレイの方

〔6003〕 以上のとくに電子機器をはじめとする、透明性が要求される用途においては、

上述のような

【0004】
ポリメタクリル酸メチルを代表とする種々の透明樹脂は、ガラスと比較して成形性、加工性が良好で、割れにくい、さらに軽量、柔軟という特徴などから、液晶ディスプレイや、電子機器、電子機器などへの展開が検討され、一部実用化されている。

光ディスク、

〔0005〕
自動車用ヘッドライトカバーや液晶ディスプレイ用部材など、用途の展開に従って、透明樹脂は透明性に加え、耐熱性も求められるようになっている。ポリメタクリル酸メチルやポリスチレンは透明性が良好であり、価格も比較的安価である特徴を有しているの

、耐久

【0006】 ポリメタクリル酸メチルの耐熱性を改善する一つの方法として、メタクリル酸メチルとシクロヘキシルマレイミドを共重合させる方法が実用化されている。ただし、当該方法によれば、高価なモノマーであるシクロヘキシルマレイミドを用いるために、耐熱性を向上させようとするほど得られる共重合体が高価になるという課題がある。

さよなら
100071

配額額 3.2 月

ポリマーは一般に押出成型時などにポリマー鎖が配向し、複屈折を生じることがある。このようなポリマーの配向複屈折を解消するためには、成形加工第15巻第3号194ページにあるように、正の配向複屈折を示すポリマーと負の配向複屈折を示すポリマーのモノマーを適切な比率でランダム共重合する方法、分極率異方性を有する低分子化合物をポリマー中にドーピングする方法、などが提案されている。しかし、正の配向複屈折を示すポリマー中にドーピングする方法、などが提案されている。しかし、正の配向複屈折を示すポリマーと負の配向複屈折を示すポリマーのモノマーを適切な比率でランダム共重合する方法は、ベンジルメタクリレートとメタクリル酸メチルとの組み合わせや、2, 2, 2-トリアリフルオロエチルメタクリレートとメタクリル酸メチルとの組み合わせのように、高価なモノマーを使用することが多い。また、分極率異方性を有する低分子化合物をポリマーに

中にドープする方法は低分子化合物の価格が高いことに加え、長期使用時成形品よりブリードアウトすることが多く、課題が多い。

100091

【0009】また、日経ニューマテリアル 1988年9月26日号56ページには、ホリカーボネットの向配向複屈折を低減させる方法として、ポリカーボネットとポリスチレンのブレンド、およびポリスチレンをポリカーボネットにグラフト共重合させる方法、などが提案されている。しかし、前者は光学特性上の均一性に欠け、後者はグラフト重合を行うために実際工事が複雑になる。

【特許文献1】米国特許4,246,374号

【特許文献3】米国特許4,727,117号

【特許文献2】米国特許4,954,574号

【特許文献3】米国特許4,554,313号

【特許文献4】米国特許5,004,711号

【特許文献5】米国特許5,264,485号

【特許文献5】特許2505970号公報

【非特許文献1】成形加工第15巻第3号194ページ
ニッパツル 1988年9月26日号56ページ

【非特許文献1】日経ニューマテリアル 1988年9月20日号

【発明の開示】

【発明の開示】 【発明が解決しようとする課題】

【0010】従って、透明性、耐熱性に優れ、かつ配向複屈折が低く、安価な熱可塑性樹脂が求められていた。

【課題を解決するための手段】

课题与解决力

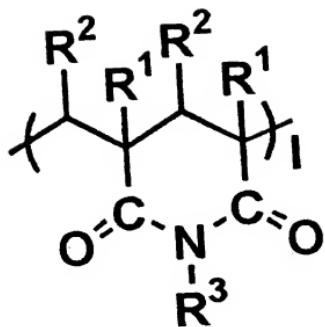
上記課題を解決するため、本発明者らは銳意研究の結果、特定組成のアクリル酸ノルマルチレーン共重合体に一級アミンを処理する方法により得られる、特定のイミド化の反応率を有するイミド樹脂が、製造が容易で、安価であり、透明性や耐熱性に優れ、配向性率が低いことを見出し、本発明に至った。

100121

すなわち、本発明は、下記一般式(1)、(2)、(3)で表される繰り返し構成単位を有するイミド樹脂であり、当該イミド樹脂の配向複屈折が 0.1×10^{-3} 以下であることを特徴とするイミド樹脂(請求項1)、

[0013]

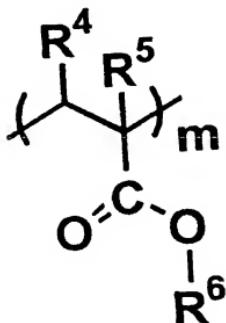
【化1】



【0014】
 (ここで、R¹およびR²は、それぞれ独立に、水素または炭素数1～8のアルキル基を示し、R³は、炭素数1～18のアルキル基、炭素数3～12のシクロアルキル基、または炭素数6～10のアリール基を示す。)

【0015】

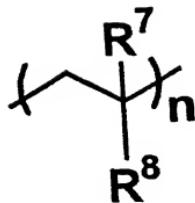
【化2】



【0016】
 (ここで、R⁴およびR⁵は、それぞれ独立に、水素または炭素数1～8のアルキル基を示し、R⁶は、炭素数1～18のアルキル基、炭素数3～12のシクロアルキル基、または炭素数6～10のアリール基を示す。)

【0017】

【化3】



【0018】 (ここで、R⁷は、水素または炭素数1～8のアルキル基を示し、R⁸は、炭素数6～10のアリール基を示す。)

配向複屈折が 0.01×10^{-3} 以下であることを特徴とするを特徴とする、請求項1記載のイミド樹脂(請求項2)、

一般式(1)で示される繰り返し単位と、一般式(3)で示される繰り返し単位の重量比が、2.0:1.0～4.0:1.0の範囲にあることを特徴とする、請求項1または2記載の偏光子保護フィルム(請求項3)、

光弾性係数が $1.0 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{N}$ 以下であることを特徴とする、請求項1～3記載のイミド樹脂(請求項4)、

ガラス転移温度が120℃以上であることを特徴とする請求項1～4記載のイミド樹脂(請求項5)、

溶剤不在下にて、メタクリル酸メチルースチレン共重合体に一級アミンを処理する方法により製造することを特徴とする、請求項1～5に記載のイミド樹脂(請求項6)、

溶剤存在下にて、メタクリル酸メチルースチレン共重合体に一級アミンを処理する方法により製造することを特徴とする、請求項1～5に記載のイミド樹脂(請求項7)、

請求項1～7に記載のイミド樹脂を主成分とする光学用樹脂組成物(請求項8)、請求項1～8記載のイミド樹脂を主成分とする光学用樹脂組成物からなる成形体(請求項9)、に関する。

【発明の効果】

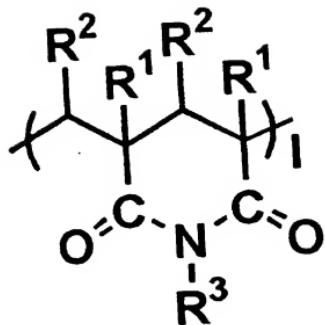
【0019】 製造が容易で、安価であり、透明性や耐熱性に優れ、配向複屈折が低いイミド樹脂を提供できる。また本発明のイミド樹脂を用いることにより、透明・耐熱が求められる成形体への展開が可能であり、ガラス代替としても使用できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0020】 本発明は、下記一般式(1)、(2)、(3)で表される繰り返し単位を含有するイミド樹脂であり、当該イミド樹脂の配向複屈折が $-0.1 \times 10^{-3} \sim 0.1 \times 10^{-3}$ であるイミド樹脂に関する特徴とする。

【0021】

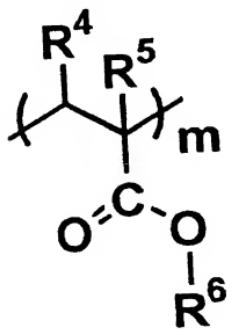
【化1】



【0022】
 (ここで、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、水素または炭素数1～8のアルキル基を示し、 R^3 は、炭素数1～18のアルキル基、炭素数3～12のシクロアルキル基、または炭素数6～10のアリール基を示す。)

【0023】

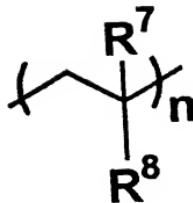
【化2】



【0024】
 (ここで、 R^4 および R^5 は、それぞれ独立に、水素または炭素数1～8のアルキル基を示し、 R^6 は、炭素数1～18のアルキル基、炭素数3～12のシクロアルキル基、または炭素数6～10のアリール基を示す。)

【0025】

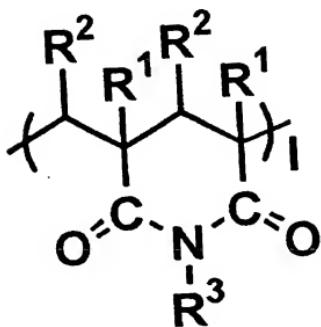
【化3】



【0026】
 (ここで、R⁷は、水素または炭素数1～8のアルキル基を示し、R⁸は、炭素数6～10のアリール基を示す。)
 本発明の熱可塑性樹脂を構成する、第一の構成単位としては、下記一般式(1)で表されるグルタルイミド単位である。

【0027】

【化1】



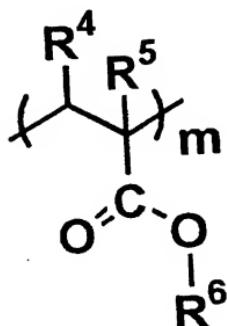
【0028】
 (ここで、R¹およびR²は、それぞれ独立に、水素または炭素数1～8のアルキル基を示し、R³は、炭素数1～18のアルキル基、炭素数3～12のシクロアルキル基、または炭素数6～10のアリール基を示す。)
 好ましいグルタルイミド単位としては、R¹、R²が水素またはメチル基であり、R³が水素、メチル基、またはシクロヘキシル基である。R¹がメチル基であり、R²が水素であり、R³がメチル基である場合が、特に好ましい。
 該グルタルイミド単位は、単一の種類でもよく、R¹、R²、R³が異なる複数の種類を含んでいても構わない。

【0029】

本発明の熱可塑性樹脂を構成する、第二の構成単位としては、下記一般式（2）で表されるアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステル単位である。

【0030】

【化2】



【0031】

（ここで、R⁴およびR⁵は、それぞれ独立に、水素または炭素数1～8のアルキル基を示し、R⁶は、炭素数1～18のアルキル基、炭素数3～12のシクロアルキル基、または炭素数6～10のアリール基を示す。）

前記（メタ）アクリル酸系化合物もしくは（メタ）アクリル酸エステル系化合物には、特に限定がなく、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、アブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、t-ブチル（メタ）アクリレート等がクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート等がクリレート、無水マレイン酸等の酸無水物またはそれらと炭素数1～20の直鎖または分岐のアルコールとのハーフエステル；アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、クロトン酸、フマル酸、シトラコン酸等の水マレイン酸、イタコン酸、カルボン酸などもイミド化可能であり、本発明に使用可能である。これらの中で、メタクリル酸メチルが特に好ましい。

【0032】

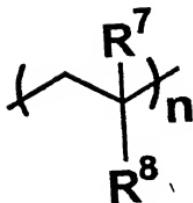
これら第二の構成単位は、単一の種類でもよく、R⁴、R⁵、R⁶が異なる複数の種類を含んでいてもかまわない。

【0033】

本発明の熱可塑性樹脂を構成する、第三の構成単位としては、下記一般式（3）で表される芳香族ビニル単位である。

【0034】

[化3]



【0035】 (ここで、R⁷は、水素または炭素数1～8のアルキル基を示し、R⁸は、炭素数6～10のアリール基を示す。) ベニソン、メチルスチレン等が挙げられ

好ましい芳香族ビニル構成単位としては、
これらの中でスチレンが特に好ましい。

【0036】 これら第三の構成単位は、単一の種類でもよく、 R^7 、 R^8 が異なる複数の種類を含んでいてもかまわない。

【0037】 热可塑性樹脂の、一般式(1)で表されるグルタルイミド単位の含有量は、热可塑性樹脂の20重量%以上が好ましい。グルタルイミド単位の、好ましい含有量は、20重量%から95重量%であり、より好ましくは40~90重量%、さらに好ましくは、50~80重量%である。グルタルイミド単位がこの範囲より小さい場合、得られるイミド樹脂の0重量%である。グルタルイミド単位がこの範囲より大きい場合、得られるイミド樹脂の耐熱性が不足したり、透明性が損なわれることがある。また、この範囲を超えると不必要に耐熱性が上がり、成形にくくなる他、得られる成形体の機械的強度は極端に脆くなり、透明性が損なわれることがある。

【0039】
本発明の熱可塑性樹脂には、必要に応じ、更に、第四の構成単位が共重合されていてもかまない。第四の構成単位として、アクリロニトリルやメタクリロニトリル等のニトロル系単量体、マレイミド、N-メチルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミドなどのマレイミド系単量体を共重合してなる構成単位を用いることができる。これらは熱可塑性樹脂中に、直接共重合してあっても良く、グラフト共重合してもかまない。

【0040】
本発明で用いることができるメタクリル酸メチルースチレン共重合体は、イミド化反応が可能な(メタ)アクリル酸系化合物もしくは(メタ)アクリル酸エチル系化合物の単

独もしくはこれらの共重合体もしくは(メタ)アクリル酸系化合物もしくは(メタ)アクリル酸エチル系化合物、およびステレン系化合物を必須として含んでいれば、リニアーポリマーであっても、またブロックポリマー、コアシェルポリマー、分岐ポリマー(線状)ポリマーであっても構わない。ブロックポリマーはA-B型、一、ラダーポリマー、架橋ポリマーであっても構わない。コアシェルポリマーはA-B-C型、A-B-A型、またはこれら以外のいずれのタイプのブロックポリマーであっても問題ない。コアシェルポリマーはただ一層のコアおよびただ一層のシェルのみからなるものであっても、それぞれが多層になっていても問題ない。

[0041]

本発明のイミド樹脂は、実質的に配向複屈折を有さないことを特徴としている。配向屈折とは所定の温度、所定の延伸倍率で延伸した場合に発現する複屈折のこと。本明細書中では、特にことわりのない限り、イミド樹脂のガラス転移温度+5℃の温度で、100%延伸した場合に発現する複屈折のこと。

0.0%延伸

【0042】 ここで配向複屈折は、延伸軸方向の屈折率 (n_x) と、それと直行する軸方向の屈折率 (n_y) から、次式

$$\Delta n \equiv n_x - n_y$$

で定義される。

是我 10013

配向複屈折の値としては、 $-0.1 \times 10^{-3} \sim 0.1 \times 10^{-3}$ であることが好ましい、 $-0.01 \times 10^{-3} \sim 0.01 \times 10^{-3}$ であることがより好ましい。配向複屈折が上記の範囲外の場合、環境の変化に対して、成形加工時に複屈折を生じやすく、安定した光学的特性が得られない。

10044

実質的に配向複屈折を有さないイミド樹脂を得るために、メタクリル酸メルヌーク-レーン共重合体中の各構成単位量を調節する必要があり、一般式(1)で示される繰り返し単位と、一般式(3)で示される繰り返し単位が、重量比で2.0:1.0~4.0:1.0の範囲がより好ましい。0の範囲にあることが好ましく、2.5:1.0~4.0:1.0の範囲が更に好ましい。

8.3.0:

【0045】
また、イミド樹脂は、 1×10^4 ないし 5×10^5 の重量平均分子量を有することが好ましい。重量平均分子量が上記の値以下の場合には、フィルムにした場合の機械的強度が不足し、上記の値以上の場合には、溶融時の粘度が高く、フィルムの生産性が低下することがある。

かる。 100461

熱可塑性樹脂のガラス転移温度は100℃以上であることが好ましく、120℃以上であることがより好ましく、130℃以上であることが更に好ましい。

[0047]

本発明の熱可塑性樹脂には、必要に応じて、他の熱可塑性樹脂を添加することとする。

本单元小结

〔参考文献〕 1) 佐藤昭二「日本の民族問題」(1950年)、2) 佐藤昭二「民族問題の発展」(1951年)。

[0048]

本発明のイニシатор組成は、単分子層状態で、 $2.0 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$ 以下であることが好ましく、 $1.0 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$ の光弹性性は、 $5 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$ 以下であることが更に好ましい。

【0049】

光弾性係数の絶対値が $2.0 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{N}$ より大きい場合は、光弾性係数の絶対値が大きくなる。特に高温高湿度環境下において、その傾向が著しくなる。

[0050]

光弾性係数とは、等方性の固体に外力を加えて応力 (ΔF) を起しさせると、同時に光学異方性を呈し、複屈折 (Δn) を示すようになるが、その応力と複屈折の比を光弾性係数 (c) と呼び、次式

$$c = \Delta n / \Delta F$$

で示される。

【0051】

本発明において、光弾性係数はセナルモン法により、波長515nmにて、23℃、50%RHにおいて測定した値である。

【0052】

メタクリル酸メチルースチレン共重合体をイミド化剤によりイミド化すること自体はすでに公知の技術である。

【0053】

例えば、米国特許4,246,374号に記載されているように、押出機を用いて、溶融状態のメタクリル酸メチルースチレン共重合体にイミド化剤を添加することにより、メタクリル酸メチルースチレン共重合体が得られる。また、例えば、特許2505970号に記載されているように、メタクリル酸メチルースチレン共重合体を溶解できる、イミド化反応に対して非反応性溶媒を用いて、溶液状態のメタクリル酸メチルースチレン共重合体にイミド化剤を添加することによっても得られる。

【0054】

本発明のイミド樹脂は、押出機などを用いてもよく、バッチ式反応槽（圧力容器）などを用いてもよい。

【0055】

本発明に用いる押出機としては単軸押出機、二軸押出機あるいは多軸押出機があり、原料ポリマーに対するイミド化剤の混合を促進できる押出機として二軸押出機が好ましい。二軸押出機には非噛合い型同方向回転式、噛合い型同方向回転式、非噛合い型異方向回転式、噛合い型異方向回転式が含まれる。二軸押出機の中では噛合い型同方向回転式が高速で回転が可能であり、原料ポリマーに対するイミド化剤の混合を促進できるので好ましい。これらの押出機は単独で用いても、直列につながって構わない。また、押出機には未反応物を除去するために大気圧以下に減圧可能なペント口を装着することが好ましい。

【0056】

押出機の代わりに、例えば住友重機械（株）製のパイボラックのような横型二軸反応装置やスパーバーブレンドのような縦型二軸攪拌槽などの高粘度対応の反応装置も好適に使用できる。

【0057】

本発明に用いるバッチ式反応槽（圧力容器）は原料ポリマーを溶解した溶液を加熱、攪拌でき、イミド化剤を添加できる構造であれば特に制限ないが、反応の進行によりポリマー溶液の粘度が上昇することもあり、攪拌効率が良好なもののがよい。例えば、住友重機械（株）製の攪拌槽マックスブレンドなどを例示することができる。

【0058】

本発明のイミド樹脂は、メタクリル酸メチルースチレン共重合体を溶解できる、イミド化反応に対して非反応性溶媒を用いて、溶液状態のメタクリル酸メチルースチレン共重合体にイミド化剤を添加することによっても得られる。

【0059】

イミド化反応に対する非反応性溶媒としては、メチルアルコール、エチルアルコール、ブロモブチルアルコール、ブチルアルコール、イソブチルアルコール等の脂肪族アルコール類、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、クロロトルエン等の芳香族炭化水素、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のケトン、エーテル系化合物等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、また少なくとも2種を混合したものであってもよい。これらの中で、トルエン、およびトルエンとメチルアルコールとの混合溶媒が好ましい。

【0060】

メタクリル酸メチルースチレン共重合体の非反応性溶媒に対する濃度は少ない方が製造出証特2004-3123029

コストの面からは好ましく、固形分濃度として10~80%、特に20~70%が好ましい。

【0061】

本発明で使用されるイミド化剤はメタクリル酸メチルースチレン共重合体をイミド化することができれば特に制限されないが、例えば、メチルアミン、エチルアミン、n-ブロピルアミン、i-ブロピルアミン、n-オーブチルアミン、i-オーブチルアミン、tert-オーブチルアミン、n-ヘキシルアミン等の脂肪族炭化水素基含有アミン、アニリン、トルイジン、トリクロロアニリン等の芳香族炭化水素基含有アミン、シクロヘキシルアミン等などの環式炭化水素基含有アミンが挙げられる。また、尿素、1, 3-ジメチル尿素、1, 3-ジエチル尿素、1, 3-ジブロピル尿素の如き加熱によりこれらのアミンを発生する尿素系化合物を用いることができる。これららのイミド化剤のうち、コスト、物性の面からメチルアミンが好ましい。

【0062】

イミド化剤の添加量は必要な物性を発現するためのイミド化率によって決定される。

【0063】

メタクリル酸メチルースチレン共重合体をイミド化剤によりイミド化する際にはイミド化を行なせ、かつ過剰な熱履歴による樹脂の分解、着色などを抑制するために、反応温度を150~400℃の範囲で行う。180~320℃が好ましく、さらには200~280℃が好ましい。

【0064】

メタクリル酸メチルースチレン共重合体をイミド化剤によりイミド化する際には、一般に用いられる触媒、酸化防止剤、熱安定剤、可塑剤、滑剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、着色剤、収縮防止剤などを本発明の目的が損なわれない範囲で添加してもよい。

【0065】

本発明によるイミド樹脂は、高い引張強度および曲げ強度、耐溶剤性、熱安定性、良好な光学特性、耐候性などの特性を有している。

【0066】

本発明で得られるイミド樹脂はそれ自体で用いてもよく、または他の熱可塑性ポリマーとブレンドしても構わない。イミド樹脂単独、または他の熱可塑性ポリマーとブレンドによって、射出成形、押出成形、プロー成形、圧縮成形などの様々な各種プラスチック加工法によつて様々な成形品に加工できる。また、塩化メチレンなどの本発明で得られるイミド樹脂を溶解する溶剤に溶解させ、得られるポリマー溶液を用いる流延法によつても成形可能である。

【0067】

成形加工の際には、一般に用いられる酸化防止剤、熱安定剤、可塑剤、滑剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、着色剤、収縮防止剤などを本発明の目的が損なわれない範囲で添加してもよい。

【0068】

本発明のイミド樹脂から得られる成形品は、例えば、カメラやVTR、プロジェクター用の撮影レンズやファインダー、フィルター、プリズム、フレネルレンズなどの映像分野用のレンズ分野やCDプレイヤーやDVDプレイヤー、MDプレイヤーなどの光ディスク用ピックアップ、CDプレイヤーやDVDプレイヤーなどの光ディスク用ピックアップ、MDプレイヤーなどの光ディスク用のレンズ分野、CDプレイヤーやDVDプレイヤー、MDプレイヤーなどの光ディスク用の光記録分野、液晶用導光板、偏光子保護フィルムや位相差フィルムなどの液晶ディスプレイ用フィルム、表面保護フィルムなどの情報機器分野、光ファイバ、光スイッチ、光コネクターなどの光通信分野、自動車ヘッドライトやテールランプレンズ、インチ、サンルーフなどの車両分野、眼鏡やコンタクトレンズ、内視鏡ナーレンズ、計器カバー、サングラスなどの車両分野、道路透光板、ペアガラス用レンズ、滅菌処理の必要な医療用品などの医療機器分野、建築・シズ、探光窓やカーポート、照明用レンズや照明カバー、建材用サイジングなどの建築・建材分野、電子レンジ調理容器（食器）、家電製品のハウジング、玩具、サングラス、文房具、などに使用可能である。

【寒施例】

文献卷一

[0070]

(1) イミド化率の測定

(1) イミド化率を測定する
生成物のペプチドをそのまま用いて、SensIR Technologies社製 SIR-eval IR を用いて、室温にて IRスペクトルを測定した。得られたスペクトルより、 1720cm^{-1} のエチルカルボニル基に帰属される吸収強度と、 1660cm^{-1} のイミドカルボニル基に帰属される吸収強度の比からイミド化率を求めた。ここで、イミド化率とは全カルボニル基中のイミドカルボニル基の占める割合をいう。

[0071]

(2) スチレン含有量

生成物 1.0 mg を CDCl_3 1 g に溶解し、Varian 社製 NMR 測定装置を用いて、 $^1\text{H-NMR}$ を測定した。得られたスペクトルより、芳環プロトンを用いて、室温にて $^1\text{H-NMR}$ を測定した。得られたスペクトルより、芳環プロトンに帰属される積分強度と脂肪族プロトンに帰属される積分強度の比から、香族プロトンに帰属される積分強度と脂肪族プロトンに帰属される積分強度の比から、スチレン含有量を決定した。

100721

(3) ガラス転移温度 (T_g)

生成物 1.0 mg を用いて、示差走査熱量計 (DSC、(株)島津製作所製 DSC-30) を用いて、窒素雰囲気下、昇温速度 2.0 °C/min で測定し、中点法により決定した。

100731

(4) 全光線透過率

(4) 全試験結果
 イミド樹脂を塩化メチレンに溶解して(樹脂濃度25wt%)、PE1フィルム上に塗布し、乾燥してフィルムを作成した。このフィルムから50mm×50mmのサイズの試験片を切り出した。この試験片を、日本電色工業製滴度計300Aを用いて、温度23℃±2℃、湿度50%±5%において、JIS K7105に準じて測定した。

(5) 涡度

(4) で得た試験

湿度 50% ± 5%において、J I S K 7 1 3 6に準じて測定した。

[0074]

(6) 配向複屈折

(4) で作成したフィルムから、幅 5.0 mm、長さ 1.0 m の試験片を切り出した。この試験片を、 100% の延伸率で、ガラス転移温度より 5°C 高い温度で、延伸フィルムを作成した。この延伸フィルムの T.D 方向の中央部から $3.5 \text{ cm} \times 3.5 \text{ cm}$ の試験片を切り出した。この試験片を、王子計測機器製 KOBRA-21 ADH を用いて、温度 $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 、湿度 $50 \pm 5\%$ において、波長 590 nm 、入射角 0° で位相差を測定した。この位相差を、ミツトヨ製デジマティックインジケーターを用いて測定した試験片の厚みで割った値を配向複屈折とした。

[0075]

【0013】

市販のポリメタクリル酸メチルースチレン共重合体(新日鐵化成(株)製エバノンN-S-800)、イミド化剤としてモノメチルアミンを用いて、イミド化樹脂を製造した。押出機は口径15 mmの噛合型同方向回転式二軸押出機である。押出機の各温度調定ゾーンの設定温度を230℃、スクリュー回転数3000 rpm、ポリメタクリル酸メチルースチレン共重合体を1 kg/hで供給し、モノメチルアミンの供給量はポリメタクリル酸メチルースチレン共重合体に対して30重量部とした。ホッパーからポリメタクリル酸メチルースチレン共重合体に対して30重量部とした。

ル酸メチルースチレン共重合体を投入し、ニーディングブロックによって樹脂を溶融、充満させた後、ノズルからモノメチルアミンを注入した。反応ゾーンの末端にはシールリングを投入して樹脂を充満させた。反応後の副生成物および過剰のメチルアミンをペント口の圧力を -0.02 MPa に減圧して脱揮した。押出機出口に設けられたダイスからストランドとして出てきた樹脂は、水槽で冷却した後、ペレタイザでペレット化した。

【0076】
得られたイミド樹脂のイミド化率、ガラス転位温度、ステレン含有量を表1に記載する

【0077】

【表1】

	樹脂供給量 (kg/hr)	アミン量 (重量部)	イミド化率 (%)	Tg (°C)	ステレン含有量 (%)
製造例1	1	30	68	154	20
製造例2	0.75	40	69	158	20
製造例3	0.5	40	72	166	20
比較製造例1	1	20	65	142	20
比較製造例2	1	20	45	124	40

【0078】

(製造例2)

樹脂の供給量を 0.75 kg/hr とし、モノメチルアミンの供給量を40重量部とした以外は、樹脂製造例1と同様に行った。

【0079】

(製造例3)

樹脂の供給量を 0.5 kg/hr とし、モノメチルアミンの供給量を40重量部とした以外は、樹脂製造例1と同様に行った。

【0080】

(製造例4)

耐圧硝子(株)製TEM-V1000N(200mL耐圧容器)を用いて、トルエン100重量部/メチルアルコール10重量部に市販のポリメタクリル酸メチルースチレン共重合体(新日鐵化学(株)製エスチレンMS-800)100重量部を溶解させた。ドライアイス-メタノール混合溶液に反応容器を浸し、冷却した状態でモノメチルアミン40重量部を添加し、その後230°Cで2.5時間反応させた。放冷後、反応混合物を塩化メチレンに溶解させ、メタノールを用いて沈殿させて生成物を回収した。

【0081】

得られたイミド樹脂のイミド化率は66%、ガラス転位温度は151°C、ステレン含有量は20%であった。

【0082】

(比較製造例1)

樹脂の供給量を 1 kg/hr とし、モノメチルアミンの供給量を20重量部とした以外は、樹脂製造例1と同様に行った。

【0083】

(比較製造例2)

市販のポリメタクリル酸メチルースチレン共重合体として新日鐵化学(株)製エスチレンMS-600を用い、樹脂の供給量を 1 kg/hr とし、モノメチルアミンの供給量を20重量部とした以外は、樹脂製造例1と同様に行った。

(実施例1)

製造例1で得られたイミド化樹脂によるフィルムの全光線透過率、濁度、配向複屈折を表2に示す。

【0084】

【表2】

	全光線透過率 (%)	濁度 (%)	配向複屈折×10 ⁻³
実施例1	91.7	0.8	-0.021
実施例2	91.8	0.4	0.002
実施例3	91.6	0.9	0.020
実施例4	91.4	0.2	-0.040
比較例1	91.9	0.6	-0.185
比較例2	92.0	0.9	-2.261
比較例3	92.1	0.7	-4.653
比較例4	92.8	0.8	-2.048

【0085】

(実施例2)

製造例2で得られたイミド化樹脂によるフィルムの全光線透過率、濁度、配向複屈折を表2に示す。

(実施例3)

製造例3で得られたイミド化樹脂によるフィルムの全光線透過率、濁度、配向複屈折を表2に示す。

(実施例4)

製造例4で得られたイミド化樹脂によるフィルムの全光線透過率、濁度、配向複屈折を表2に示す。

(比較例1)

比較製造例1で得られたイミド化樹脂によるフィルムの全光線透過率、濁度、配向複屈折を表2に示す。

(比較例2)

比較製造例2で得られたイミド化樹脂によるフィルムの全光線透過率、濁度、配向複屈折を表2に示す。

【0086】

(比較例3)

新日鐵化学（株）製エスチレンMS-600によるフィルムの全光線透過率、濁度、配向複屈折を表2に記載する。エスチレンMS-600のガラス転移温度は107℃、スチレン含有量は40%であった。

【0087】

(比較例4)

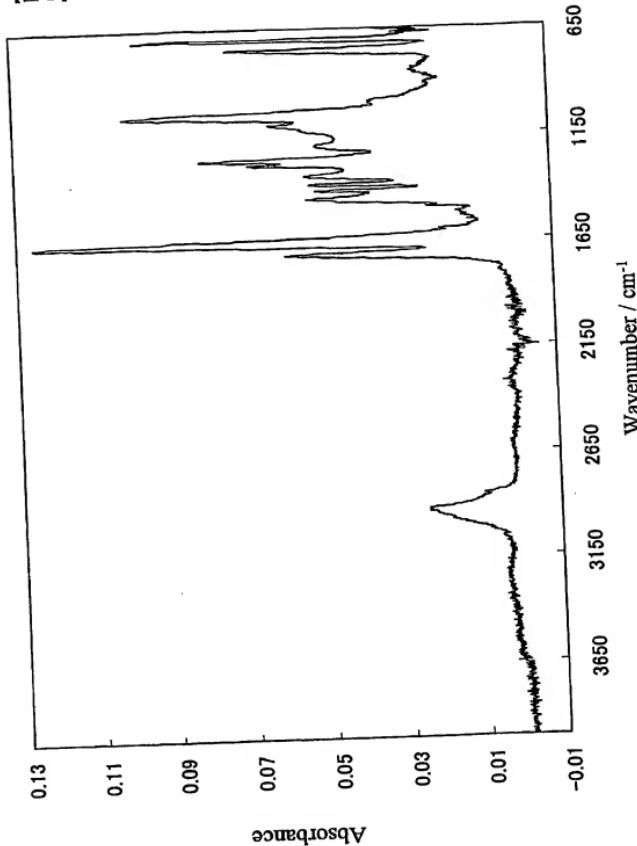
新日鐵化学（株）製エスチレンMS-800によるフィルムの全光線透過率、濁度、配向複屈折を表2に記載する。エスチレンMS-800のガラス転移温度は113℃、スチレン含有量は20%であった。

【図面の簡単な説明】

【0088】

【図1】樹脂製造例1で得られたイミド樹脂のIRスペクトル

【書類名】 図面
【図 1】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 ポリマーは、一般に成型時（押出成型、射出成型等）などにポリマー鎖が配向し、複屈折を生じることが多い。このようなポリマーの配向複屈折を解消可能なポリマーが要求されていた。特に、透明性を有し、耐熱性に優れ、かつ配向複屈折が低く、安価な熱可塑性樹脂が求められていた。本発明は、このようなポリマーを提供することを課題とする。

【解決手段】 特定組成のメタクリル酸メチルースチレン共重合体に一級アミンを処理する方法により得られる、特定のイミド化の反応率を有するイミド樹脂が、製造が容易で、安価であり、透明性や耐熱性に優れ、配向複屈折が低い（配向複屈折が -0.1×10^{-3} ～ 0.1×10^{-3} の範囲）ことを見出し提供した。

【選択図】 なし

特願 2003-403916

出願人履歴情報

識別番号

[000000941]

1. 変更年月日

[変更理由]

住 所

氏 名

1990年 8月 27日

新規登録

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

鐘淵化学工業株式会社

2. 変更年月日

[変更理由]

住 所

氏 名

2004年 9月 1日

名称変更

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

株式会社カネカ

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/017878

International filing date: 01 December 2004 (01.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2003-403916
Filing date: 03 December 2003 (03.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 04 February 2005 (04.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in
compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse